

N° d'enregistrement

au C.N.R.S.

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A L'UNIVERSITE PARIS VI

par

Guy TOURAND

pour obtenir

le titre de Docteur de l'Université de PARIS

Sujet de la Thèse : «ETUDE, PAR DIFFRACTION DE NEUTRONS, DE LA STRUCTURE
DU TELLURE LIQUIDE ET DE QUELQUES METAUX FONDUS»

Soutenue le 29 Juin 1971 devant la Commission d'Examen

MM. A. HERPIN

Président

J. FRIEDEL

M. HULIN

J. WINTER

}
Examineurs



Classification
 Physics Abstracts :
 14.82

ÉTUDE PAR DIFFRACTION DE NEUTRONS DE L'ÉVOLUTION EN TEMPÉRATURE DE LA STRUCTURE DU TELLURE LIQUIDE

G. TOURAND (*) et M. BREUIL

Service de Physique du Solide et de Résonance Magnétique,
 Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay, B. P. n° 2, 91, Gif-sur-Yvette

(Reçu le 3 juin 1971)

Résumé. — La structure du tellure liquide a été déterminée par diffraction de neutrons, à onze températures différentes, comprises entre 575 °C et 1 725 °C. On a obtenu par transformation de Fourier, la fonction de distribution de paire $g(r)$ et calculé le nombre de coordinance pour chacune de ces températures. Ces expériences mettent en évidence, une transformation progressive en fonction de T , de la configuration du tellure en phase liquide.

Abstract. — The structure of liquid tellurium has been determined at eleven different temperatures in the range 575-1 725 °C, by means of neutron diffraction. Using the Fourier transform technique, the pair distribution function $g(r)$ and the coordination number at every temperatures are determined. These experiments exhibit a gradual evolution of tellurium structure in the liquid phase as a function of temperature.

I. Introduction. — L'ordre local de l'état liquide a été mis en évidence pour un certain nombre d'éléments par analyse de Fourier des diagrammes de diffusion de rayons X ou de neutrons.

Nous présentons ici les résultats d'expériences de diffraction de neutrons par le tellure liquide réalisées dans un large domaine de température (de 575 °C à 1 725 °C). A l'état solide, le tellure présente en effet une structure cristalline particulière et il a semblé intéressant d'observer la modification de cette structure en phase liquide.

Du point de vue neutronique, le tellure est un bon diffuseur ($\sigma_{\text{coh.}} = 4$ barns, $\sigma_{\text{inc.}} = 0,5$ barn) et un absorbant assez faible ($\sigma_{\text{abs.}} = 2,7$ barns). Par contre, malgré un point de fusion peu élevé (450 °C), l'étude du tellure liquide présente quelques difficultés dues à ses tensions de vapeur très importantes ($T_{\text{eb.}} = 990$ °C) et à sa forte réactivité. C'est ainsi, qu'au-dessus de 800 °C, le tellure ne peut être contenu que dans des tubes de silice, ce qui exclut pratiquement son étude par diffraction de rayons X à cause de l'absorption.

Après avoir rappelé la structure du tellure à l'état solide et quelques-unes de ses propriétés caractéristiques, nous décrivons brièvement l'ensemble expérimental utilisé. Nous présentons ensuite les mesures effectuées et les résultats obtenus qui sont comparés au modèle récemment proposé par Cabane et Friedel.

II. Structure du solide. — Le tellure appartient à la colonne VI B du tableau périodique. Cet élément cristallise dans le système hexagonal. Son groupe

spatial trigonal est : $D_3^4 (P3_1 21)$ avec trois atomes en positions : $u, 0, 1/3$; $u, u, 2/3$ et $\bar{u}, \bar{u}, 0$ ceci pour une spirale dextrogyre représentée figure 1a. Ou bien encore $D_3^6 (P3_2 21)$ avec les positions $u, 0, 2/3$; $u, u, 1/3$ et $\bar{u}, \bar{u}, 0$ pour une spirale lévogyre.

Les paramètres de la maille cristalline sont

$$a = 4,457 \text{ \AA}$$

et $c = 5,929 \text{ \AA}$ [1]. Cette structure particulière consiste en une disposition hexagonale de chaînes spirales parallèles, chaque chaîne possédant un axe hélicoïdal ternaire [2], [3], [4].

La figure 1a montre une vue perspective de cette maille hexagonale multiple. La figure 1b, sa projection dans un plan perpendiculaire à l'axe c . Si nous choisissons pour origine l'atome noté 0, nous avons :

1) Deux plus proches voisins, situés dans la même chaîne et notés 1.

2) Quatre seconds voisins, atomes non homologues de l'atome de référence, sur deux chaînes distinctes qui seront notés par le chiffre 2.

3) Huit troisièmes voisins, dont six visibles sur la figure sont notés par le chiffre 3. En effet dans le tellure cette distance qui correspond au paramètre a , ou distance entre deux chaînes, se trouve être identique à la distance entre l'atome pris pour origine et les deux seconds voisins dans cette même chaîne. Ces deux atomes se situent dans les plans $2c/3$ et $-2c/3$ par rapport au plan de l'atome de référence.

Les distances entre proches voisins sont respectivement de : 2,835 Å, 3,495 Å et 4,457 Å. Les liaisons le long des chaînes dans le solide, sont du type covalent et font un angle de $103^\circ 2 \pm 0^\circ 1$ [5].

(*) Thèse, Université de Paris VI, soutenue, juin 1971.

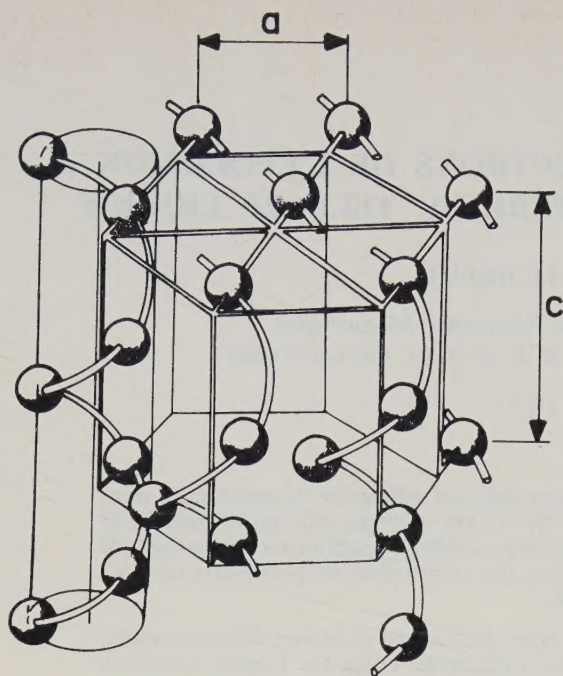


FIG. 1A. — Vue perspective des atomes de tellure dans une maille hexagonale multiple (chaînes spirales parallèles).

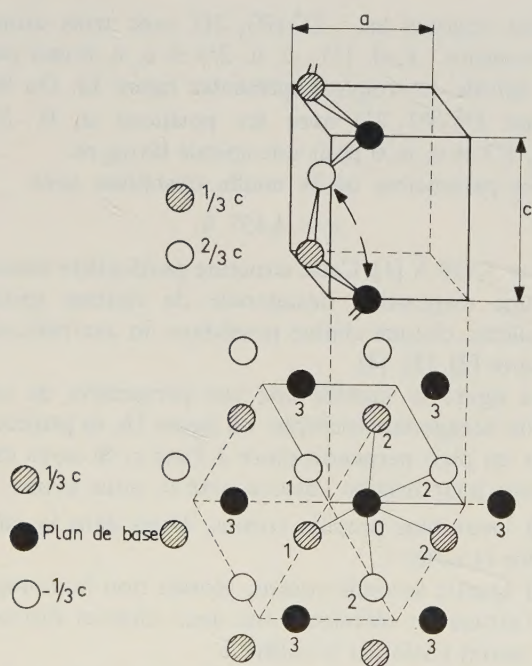


Figure 1B.

FIG. 1B. — Projection de la maille multiple du tellure solide dans un plan perpendiculaire à l'axe « c ». Positions des premiers, seconds et troisièmes voisins.

L'énergie de cohésion des chaînes présente un caractère métallique assez marqué comme l'ont montré les calculs de Hulin, dans la structure électronique du solide [6]. Il nous faut remarquer que ces cohésions ne sont vraiment du type Van der Waals que pour le

soufre, le sélénium se situant probablement de façon intermédiaire. D'autre part, le caractère moléculaire des chaînes est de moins en moins affirmé lorsque l'on descend la colonne VI (S, Se, Te et Po), en effet l'angle de liaison est de 106° pour le soufre, 103° pour le sélénium et le tellure, 90° pour le polonium.

III. Propriétés caractéristiques. — Nous rappelons brièvement quelques propriétés de ce semi-conducteur. Le tellure a une densité de $6,235 \text{ g-cm}^3$ et un point de fusion assez bas de 450°C , avec un changement relatif de volume positif

$$\frac{\Delta V}{V} = \left(\frac{V_L - V_S}{V_S} \right)_{T=T_F}$$

de l'ordre de 5,5 % [7]. Le domaine de surfusion peut atteindre 90° à 106°C [8]. Le point d'ébullition se situe à 990°C [9]. Baker a étudié les pressions de vapeur du tellure jusqu'à $1\,507^\circ\text{C}$ et à cette température la pression est de 21 atmosphères [10], ordre de grandeur que nous avons retrouvé lors de nos expériences. L'état solide se caractérise également par une forte anisotropie de la dilatation [11] et de la compressibilité.

En phase liquide, la conductibilité électrique croît avec la température et tend vers une valeur limite [12], [13]. Cependant d'après Busch et Guntherodt [14], elle diminuerait au-delà de 950°C . Mais aucune mesure n'a été effectuée au-dessus de $1\,000^\circ\text{C}$.

La viscosité ($\eta = 2$ centipoises), très faible comparée à celle du sélénium, est cependant relativement importante au point de fusion, par rapport à celle des métaux liquides tel que l'aluminium ($\eta = 1,13 \text{ cp.}$) ou l'antimoine ($\eta = 1,30 \text{ cp.}$). Elle décroît ensuite ($\eta = 0,8 \text{ cp.}$ à 900°C) en fonction de T et tend à haute température vers une valeur comparable à celle du germanium liquide.

IV. Facteur de structure et fonction de corrélation.

— Considérons d'une manière générale un liquide mono-atomique de densité moyenne ρ_0 à la température T . Si $\rho(r)$ est la densité atomique de ce liquide à la distance r d'un atome quelconque choisi comme atome de référence, la fonction de distribution de paire $g(r)$ est simplement définie par la relation $g(r) = \rho(r)/\rho_0$.

Lorsque ce même liquide est irradié par un faisceau de rayons X ou de neutrons possédant une longueur d'onde comparable aux distances interatomiques ($\sim 1 \text{ \AA}$), on conçoit bien que la fonction de distribution de paire, qui décrit l'arrangement des atomes dans le liquide, puisse déterminer la distribution angulaire de l'intensité diffusée.

Nous effectuons, ici, l'approximation dite « statique » couramment utilisée dans ce genre d'expériences [15]. Celle-ci est justifiée pour des neutrons de $1 \text{ \AA}$ de longueur d'onde et des atomes diffuseurs assez lourds comme le tellure [16].

On a alors :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{coh.} = N \langle b \rangle^2 S(k)$$

où $S(k)$ est le facteur de structure défini par :

$$S(k) = \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_{i=1}^N \exp i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_i \right|^2 \right\rangle = 1 + \rho_0 \int_V g(\mathbf{r}) \exp i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} d\mathbf{r} \quad (A)$$

De plus,

$$\lim_{k \rightarrow \infty} S(k) = 1$$

de sorte que

$$S(k) \approx \frac{I_{coh.}(k)}{I_{coh.}(\infty)} \quad (1)$$

où $I_{coh.}(k)$ représente la partie cohérente de l'intensité diffusée par l'échantillon liquide.

$I_{coh.}(\infty)$ est la valeur que prend $I_{coh.}(k)$ lorsque k est suffisamment grand pour que les effets d'interférence ne puissent plus être observés.

Dans ces expressions $k = 4\pi/\lambda \sin \theta$; θ étant l'angle de Bragg et λ la longueur d'onde du rayonnement monochromatique utilisé.

En inversant la relation A, on obtient pour $g(r)$ l'expression :

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2\rho_0 r} \int_0^\infty k[S(k) - 1] \sin kr dk \quad (2)$$

Le facteur de structure $S(k)$ est relié au coefficient de compressibilité isotherme du liquide par la relation :

$$S(0) = k_B T \rho_0 \beta \quad (3)$$

Ce coefficient β a été déterminé expérimentalement pour un certain nombre de liquides métalliques [20] et pratiquement $S(0) \simeq 0,02$.

V. Dispositif expérimental. — Nous avons utilisé le spectromètre H 10 du réacteur EL 3 à Saclay. Le faisceau de neutrons polycinétiques est réfléchi par les plans réticulaires $|111|$ d'un monocristal de cuivre et, dans ces conditions, le faisceau monochromatique a une longueur d'onde λ de 1,140 Å.

Convenablement collimaté, ce faisceau a une divergence angulaire horizontale de l'ordre de 20 mn et verticale de 1°.

Le système de comptage, désormais classique, comporte moniteur et détecteur. Cette détection est faite par un compteur proportionnel du type BF₃.

La partie haute température est essentiellement constituée par un four à induction de haute fréquence dont les inducteurs (Fig. 2) ont été conçus de façon à être situés en dehors des faisceaux incident et diffusé. Ce four HF, d'une puissance de 15 Kw pour une fréquence de 0,7 MHz, nous a permis d'atteindre des températures de l'ordre de 2 000 °C.

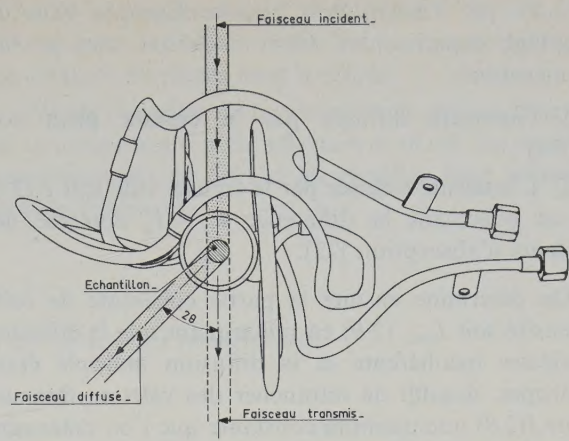


FIG. 2. — Vue du montage expérimental. Position de l'échantillon et des inducteurs par rapport aux faisceaux, incident et diffusé.

Les échantillons de tellure de pureté 99,999 % utilisés pour ces expériences sont de forme cylindrique et de dimensions : diamètre = 10 mm, hauteur = 45 mm. Chaque échantillon, dégazé sous un vide dynamique de 10⁻⁶ mm de Hg jusqu'à une température proche de la fusion, est ensuite scellé sous vide dans un creuset en silice.

Le tellure présente en effet une très grande réactivité, les métaux usuels sont rapidement dissous, les platinoïdes (Pt, Rh) ne sont utilisables que jusqu'à 500 °C. Les métaux réfractaires Ta, Nb, Mo, W ne résistent pas aux attaques de Te liquide au-delà de 600 °C, Mo réagissant d'ailleurs avec le tellure en poudre dès 430 °C [21]. Par contre, le silicium est pratiquement inerte au contact du tellure en phase liquide ou vapeur.

Le creuset en silice est ensuite centré sur le goniomètre entre les inducteurs. Grâce à ce montage le faisceau de neutrons ne traverse en dehors de l'échantillon qu'une faible épaisseur de silice amorphe et faiblement absorbante.

La température est mesurée pour toutes ces expériences à l'aide d'un pyromètre optique. Ce pyromètre ayant été étalonné comparativement à un thermocouple Pt/Rh ou W/Re dont la gaine graphitée plongeait dans le liquide. Ces contrôles ont montré en outre que les gradients de température radiaux et longitudinaux sont négligeables. D'autre part, cette température est finement régulée électroniquement par action proportionnelle, intégrale et dérivée, sur la tension du générateur HF.

Enfin le fait de travailler en tube scellé nous a permis de réaliser ces expériences à volume constant, sans que les pressions (~ 65 atmosphères pour la plus haute température) soient telles qu'elles puissent interférer sur la structure du liquide. (A l'état solide des pressions de l'ordre de 10 000 bars sont en effet nécessaires pour modifier la structure [26]).

VI. Détermination expérimentale de $S(k)$. — On commence par déterminer l'intensité totale $I(2\theta)$

diffusée par l'échantillon liquide. Compte tenu du montage expérimental décrit ci-dessus, ceci se fait en mesurant :

1) l'intensité diffusée par le creuset plein soit $I_1(2\theta)$;

2) L'intensité diffusée par le creuset vide soit $I_2(2\theta)$ et en effectuant la différence $I_1 - I_2$ corrigée des facteurs d'absorption [22].

On détermine ensuite la partie cohérente de cette intensité soit $I_{\text{coh.}}(2\theta)$ en remarquant que la diffusion nucléaire incohérente et la diffusion multiple étant isotropes, il suffit de retrancher des valeurs obtenues pour $I(2\theta)$ une quantité constante que l'on détermine à l'aide de l'équation (1) puisque le terme $S(0)$ est connu [17].

Pour onze valeurs de la température : 575°, 675°, 775°, 825°, 900°, 1 025°, 1 100°, 1 300°, 1 450°, 1 600° et 1 725 °C, nous avons déterminé le spectre de diffusion du tellure depuis $2\theta = 1^\circ 15'$, jusqu'à $2\theta = 116^\circ$, soit pour k variant de $0,10 \text{ \AA}^{-1}$ à $9,35 \text{ \AA}^{-1}$.

A toutes ces températures, les mesures ont été faites avec un pas de 15 mn, soit quatre comptages par degré. Ces comptages duraient assez longtemps pour obtenir une bonne précision statistique ($\approx 10\%$).

VII. Résultats obtenus. — 1. FONCTIONS $S(k)$ ET $g(r)$. — Nous avons déterminé, pour les onze températures citées, la fonction $S(k)$ puis, à partir de celle-ci, la fonction de distribution de paire $g(r)$. La figure 3 montre les variations de la fonction $S(k)$

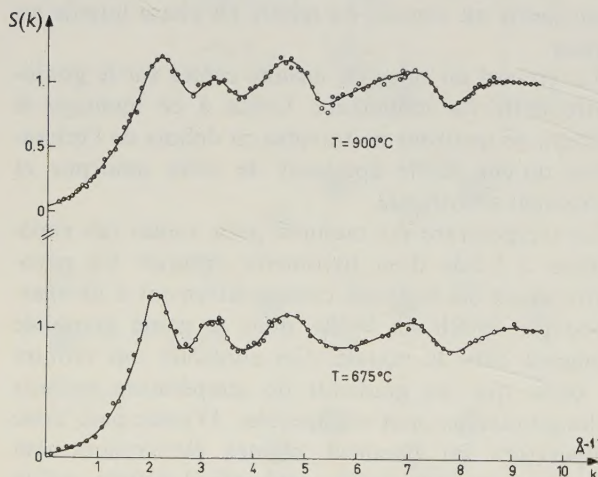


FIG. 3. — Variation de la fonction $S(k)$ à 675° et 900 °C.

aux températures de 675° et 900 °C et la figure 4 cette même fonction à 1 100° C. Il est important de remarquer que les mesures de $S(k)$ sont assez imprécises. Cette imprécision est due aux erreurs statistiques sur les comptages, aux corrections de facteur d'absorption et à la nécessité d'effectuer des différences entre des termes dont les ordres de grandeur sont souvent assez voisins.

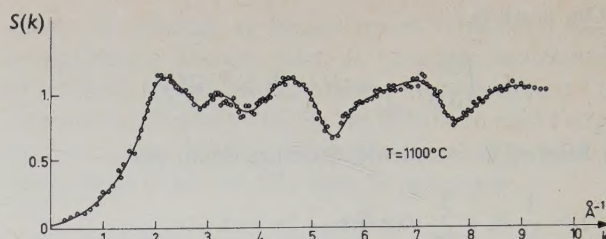


FIG. 4. — Variation de la fonction $S(k)$ à 1 100° C.

Malgré cette imprécision, les fonctions de distribution de paire $g(r)$ sont bien reproductibles. D'autre part, la précision est de l'ordre de 10 % sur les hauteurs des pics de $g(r)$ et de 2 à 3/100 d'angström sur leur position.

Il nous faut signaler également que les résultats que nous avons précédemment obtenus sur le tellure liquide [23] dans un domaine de température plus étroit, sont en bon accord avec ceux publiés ici. Seul le nombre de coordinance est un peu faible car déterminé à partir d'un facteur d'absorption calculé et non mesuré comme ce fut le cas pour ces dernières expériences [22].

La figure 5 montre les variations de la fonction de corrélation de paire $g(r)$ à 675 °C, c'est-à-dire, quelque

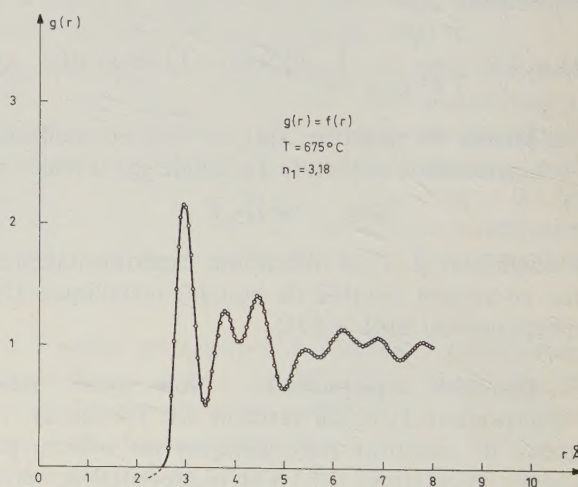


FIG. 5. — Variation de la fonction $g(r)$ à 675 °C.

200 °C au-dessus du point de fusion. Nous voyons que pour les faibles distances la fonction est nulle car les atomes ne peuvent évidemment pas s'interpénétrer. La fonction de distribution radiale croît ensuite jusqu'à un maximum qui correspond à la première zone de densité atomique importante. Le pic initial de $g(r)$ est situé à $r_1 = 2,96 \text{ \AA}$, cette valeur est équivalente, en tenant compte de la dilatation moyenne, à la distance entre plus proches voisins dans le tellure solide.

Le second pic est situé à $r_2 = 3,80 \text{ \AA}$ distance qui,

là encore, correspond à la distance entre deux atomes non homologues sur deux chaînes distinctes dans le solide.

Nous pouvons remarquer que contrairement aux expériences effectuées jusqu'ici sur des métaux liquides, à structure compacte, il n'y a pas d'élargissement des seconds et troisièmes pics.

Enfin le troisième extrémum, situé à $r_3 = 4,48 \text{ \AA}$ correspond à la distance entre deux atomes homologues sur chaînes distinctes dans le solide.

L'étude complète de la variation de $g(r)$ en fonction de la température a été effectuée à partir des courbes expérimentales de $S(k)$ et les résultats sont présentés dans le Tableau I.

TABEAU I
Valeurs numériques de la fonction $g(r)$ à diverses températures

T °C	1 ^{er} pic		2 ^e pic		3 ^e pic	
	Amplitude Val. abs	r en Å	Amplitude Val. abs	r en Å	Amplitude Val. abs	r en Å
—	—	—	—	—	—	—
575 °C	2,29	2,97	1,38	3,81	1,45	4,52
675 °C	2,16	2,96	1,28	3,80	1,40	4,49
775 °C	2,09	3,02	1,15	3,83	1,43	4,52
825 °C	2,09	3,00	1,15	3,80	1,39	4,48
900 °C	2,18	3,01	1,16	3,82	1,40	4,52
1 025 °C	2,21	3,02	1,14	3,83	1,41	4,54
1 100 °C	2,36	3,01	1,09	3,80	1,45	4,52
1 300 °C	2,75	3,02	1,12	3,81	1,63	4,50
1 450 °C	3,53	3,05	1,08	3,83	2,04	4,53
1 600 °C	3,76	3,05	0,92	3,83	2,00	4,52
1 725 °C	3,90	3,07	0,88	3,83	2,06	4,52

Une représentation graphique des fonctions $g(r)$ est donnée figure 6. Nous remarquons la croissance importante du premier pic de $g(r)$ lié au nombre de premiers voisins en fonction de la température (en particulier au-dessus de 1 000 °C). Inversement, le second pic dû aux seconds voisins diminue lorsque T augmente. Si nous examinons les positions des maxima de $g(r)$, nous voyons que les distances des seconds et troisièmes voisins sont assez bien définies et restent constantes alors que nous observons une légère croissance de l'ordre de 4 % de la distance entre premiers voisins.

2. LA TRANSFORMATION DE FOURIER. — Théoriquement, la fonction $g(r)$ est entièrement définie par l'équation (2) dès que l'on connaît $S(k)$. Dans la pratique, le problème est moins simple car cette équation fait intervenir une intégration sur k de 0 à l'infini. Or, expérimentalement, avec les neutrons utilisés ($\lambda = 1,140 \text{ \AA}$), on ne peut déterminer $S(k)$ que pour des valeurs comprises entre $k_{\min} \simeq 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ et

$$k_{\max} \simeq 10 \text{ \AA}^{-1}.$$

Si, pour $k = 0$ la fonction $S(k)$ peut être assez bien extrapolée grâce à la relation (3), il n'en est pas de même pour $k > k_{\max}$. On doit alors supposer que $S(k) = 1$, ce qui revient à admettre que les oscillations des courbes $S(k)$ sont totalement amorties. Le résultat en est un effet de coupure bien connu et analysé par de nombreux auteurs [24].

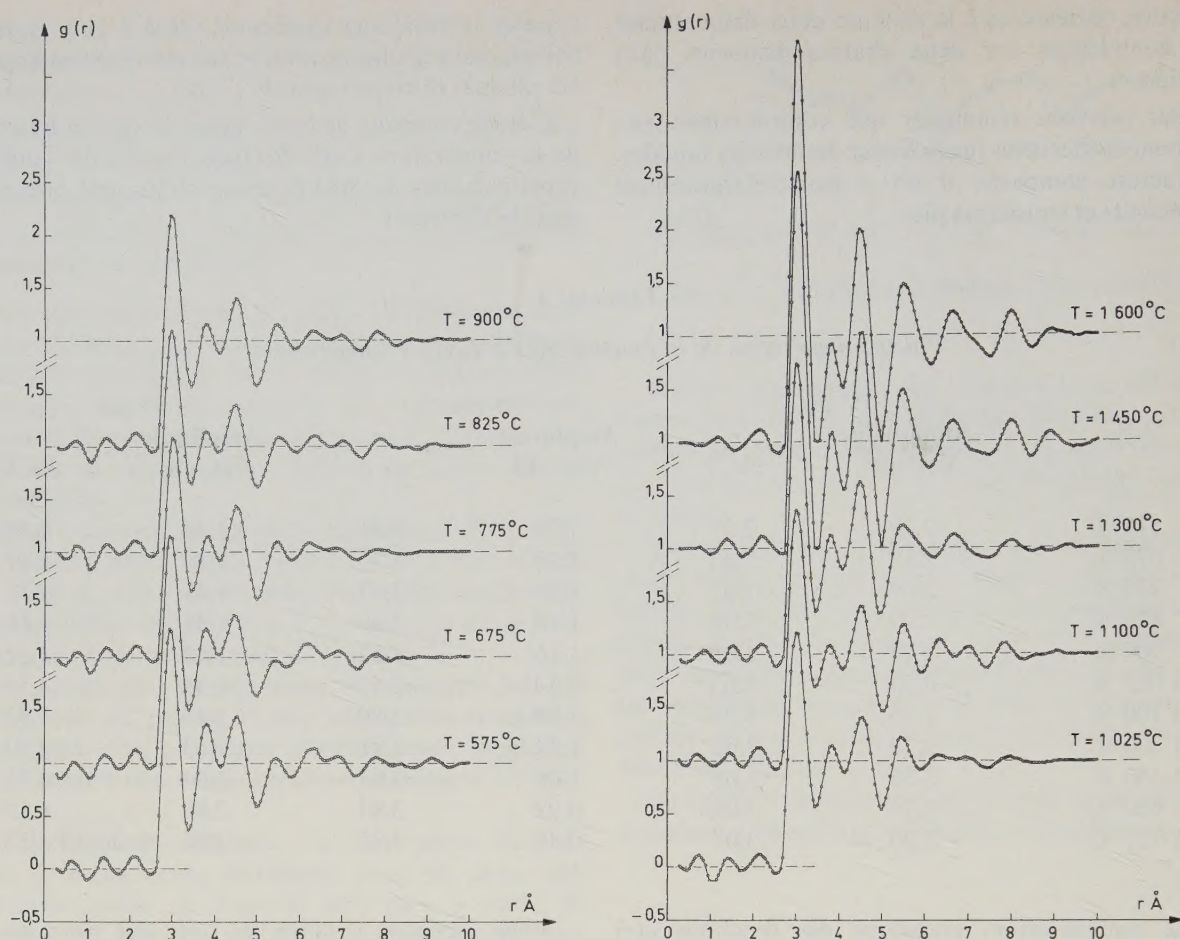
Nous exposons ci-après les tests que nous avons effectués pour vérifier la validité des courbes $g(r)$ obtenues.

En partant de la fonction $S(k)$ définie par un ensemble d'environ 500 points expérimentaux entre une valeur minimum $k_{\min} = 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ et une valeur maximum $k_{\max} = 9,5 \text{ \AA}^{-1}$, un programme spécial calcule la fonction $g(r)$ à partir de l'équation (2). Nous avons alors modifié la valeur de $k_{\max}$ fixée, rappelons-le, à 9,5 par les conditions expérimentales. En diminuant artificiellement la valeur de $k_{\max}$, nous avons obtenu qualitativement les résultats suivants :

- $k_{\max} = 9,5$: courbe $g(r)$ initiale ;
- $k_{\max} = 9$: aucun changement ;
- $k_{\max} = 8,5$: position des pics inchangée, très légère modification de certaines hauteurs (inférieure à 5 %) ;
- $k_{\max} = 7,5$: les hauteurs des pics sont nettement perturbées mais les positions ne varient pas.

Enfin, nous avons prolongé les valeurs expérimentales jusqu'à $k_{\max} = 13 \text{ \AA}^{-1}$. Quel que soit le prolongement compatible avec l'expérience que nous avons réalisé, nous n'avons pas observé de modification des courbes $g(r)$ pour $r > 2$ ou $2,5 \text{ \AA}$.

En conclusion, nous pouvons dire que dans le cas du tellure liquide la valeur $k_{\max} = 9,5 \text{ \AA}^{-1}$ semble assez élevée pour fournir une courbe $g(r)$ correcte au moins pour $r > 2 \text{ \AA}$. En effet, les courbes $g(r)$

FIG. 6. — Représentation des fonctions $g(r)$ à diverses températures.

sont pratiquement indépendantes de $k_{\max}$ au-delà de $8,5 \text{ \AA}^{-1}$.

3. NOMBRE DE COORDINANCE. — Nous n'examinerons pas les multiples méthodes permettant de calculer le nombre de coordination du système considéré.

Si nous voulons bien considérer que ce nombre est défini comme une moyenne statistique, temporelle et spatiale, il ne peut fournir une information sur le nombre de premiers, seconds, troisièmes... voisins, qu'avec une précision de l'ordre de 10 %.

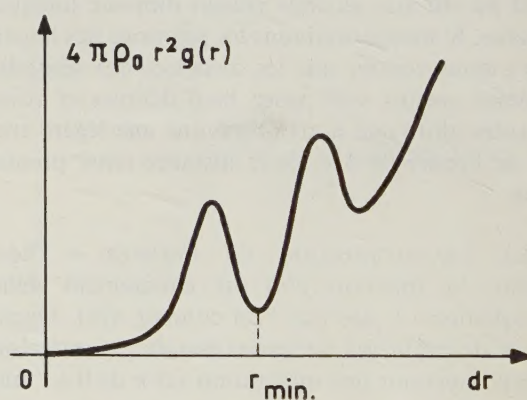
Dans le présent travail, le nombre de voisins est déterminé par l'expression :

$$N = \int_0^{r_{\min}} 4\pi\rho_0 r^2 g(r) dr$$

$r_{\min}$ étant défini suivant la figure ci-contre.

En effet, $4\pi\rho_0 r^2 g(r) dr$ représente le nombre d'atomes compris entre deux sphères de rayon r et $r + dr$ centrées sur l'atome de référence. Cette dernière méthode a été retenue dans le cas du tellure, car la courbe de distribution radiale présente des minima bien définis (Fig. 7).

A partir des résultats obtenus pour $g(r)$, nous avons



représenté sur la figure 8, l'évolution du nombre de plus proches voisins en fonction de la température. Nous pouvons remarquer qu'une centaine de degrés au-dessus du point de fusion, le nombre de premiers voisins égal à 2 dans le solide à température ambiante, devient égal à 3,2 – 3,3. Ce nombre reste pratiquement constant jusqu'à 950 °C. L'augmentation du nombre de premiers voisins, en fonction de la température, est ensuite beaucoup plus importante. La courbe de la figure 9 montre la décroissance du nombre de seconds voisins. Celui-ci, égal à 4 à la

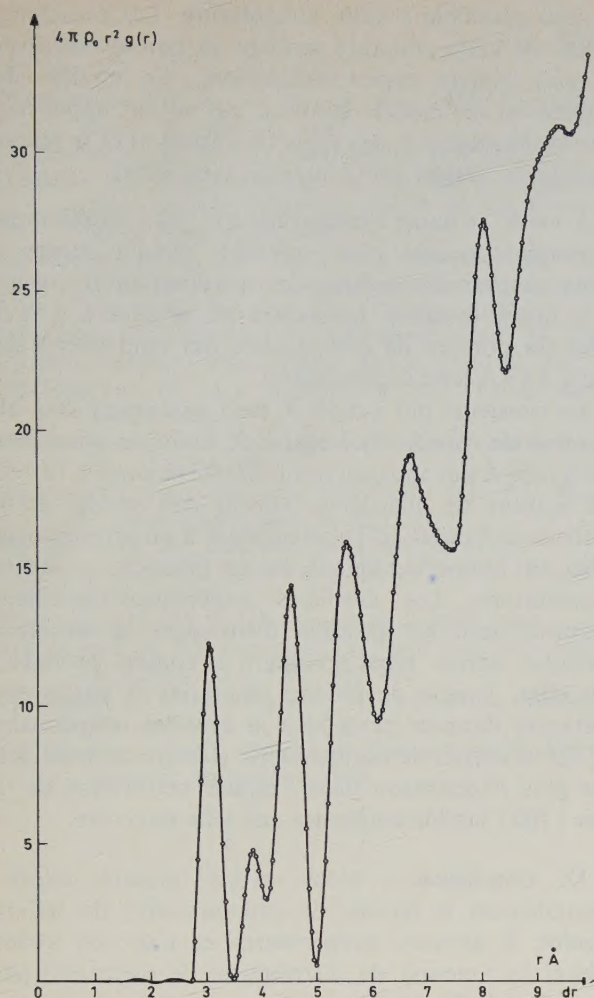


FIG. 7. — Représentation de la fonction de distribution radiale $4\pi\rho_0 r^2 g(r)$ à $T = 1\,600\text{ °C}$.

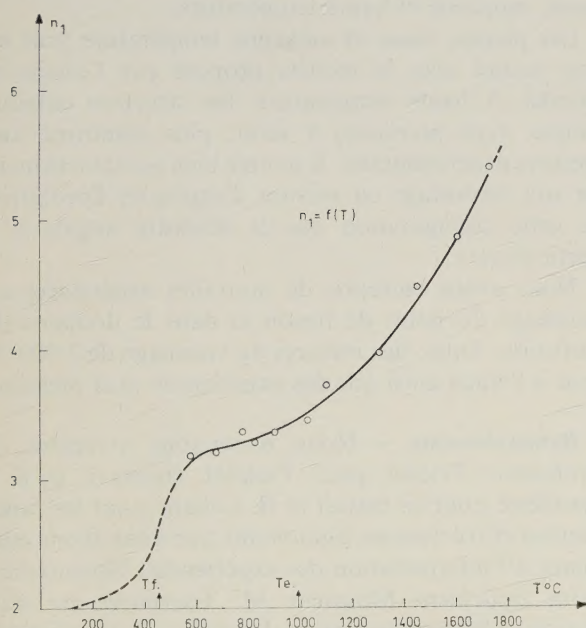


FIG. 8. — Evolution du nombre de premiers voisins en fonction de la température.

température ambiante, ne dépasse pas 3,6 dès 600 °C et continue de décroître en fonction de T . La figure 10 montre, au contraire, la stabilité du nombre de troisièmes voisins égal à 7 au lieu de 8 dans le solide.

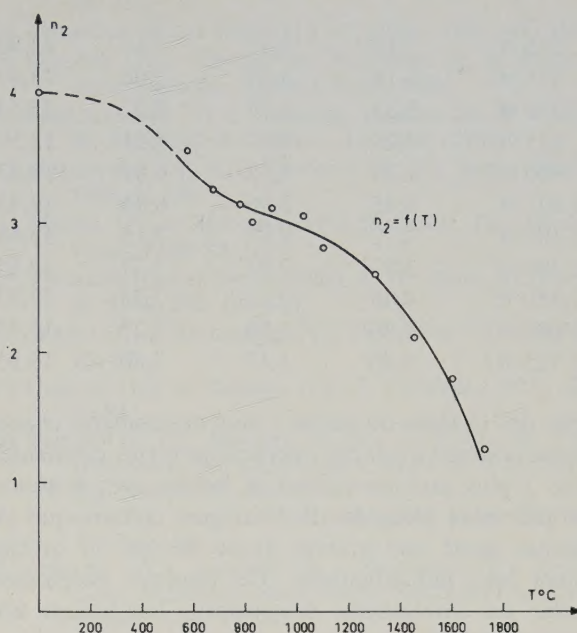


FIG. 9. — Décroissance du nombre de seconds voisins en fonction de la température.

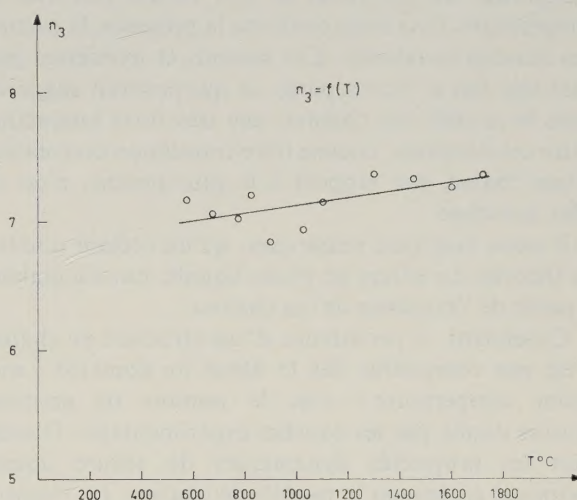


FIG. 10. — Nombre de troisièmes voisins en fonction de la température.

Les valeurs numériques des trois premiers nombres de coordinance sont données dans le tableau II.

VIII. Discussion. — La structure des corrélations de position, dans le tellure liquide, présente bien une transition progressive en température. Nous pouvons considérer ainsi trois états : basse température (juste au-dessus du point de fusion), moyenne température (de 600 °C à 950 °C) et haute température (au-dessus du point d'ébullition).

1. — La structure à « basse température » est vraisemblablement dominée par la persistance par-

TABLEAU II
Nombre de coordinance
en fonction de la température

T °C	1 ^{er} pic	2 ^e pic	3 ^e pic	Total
575 °C	3,16	3,57	7,17	13,90
675 °C	3,18	3,25	7,06	13,49
775 °C	3,37	3,15	7,02	13,54
825 °C	3,28	3,01	7,21	13,50
900 °C	3,36	3,12	6,84	13,32
1 025 °C	3,45	3,06	6,94	13,45
1 100 °C	3,72	2,81	7,15	13,68
1 300 °C	3,97	2,61	7,37	13,95
1 450 °C	4,48	2,12	7,33	13,93
1 600 °C	4,86	1,80	7,27	13,93
1 725 °C	5,40	1,13	7,40	13,93

tielle des chaînes du solide : plus exactement, chaque atome pourrait avoir des interactions fortes covalentes) avec 2 plus proches voisins et faibles avec 4 atomes un peu plus éloignés. Il n'est pas certain que ces chaînes aient une grande durée de vie, ni qu'elles soient bien individualisées. On pourrait simplement parler de corrélations de position localement unidimensionnelles.

2. — A « moyenne température », la position et l'amplitude du pic initial de $g(r)$ varient peu avec la température. Ceci nous confirme la présence, là encore, des liaisons covalentes. Les seconds et troisièmes pics sont très fins et bien séparés, ce qui pourrait suggérer, dans le modèle des chaînes, une très forte interaction entre ces dernières, aucune libre translation ou rotation d'une chaîne, par rapport à la plus proche, n'est en effet autorisée.

Il nous faut bien remarquer, qu'un certain nombre de théories du tellure en phase liquide, ont été établies à partir de l'existence de ces chaînes.

Cependant, la persistance d'une structure en chaîne, n'est pas compatible dès le début du domaine « moyenne température » avec le nombre de premiers voisins donné par les courbes expérimentales. D'autre part les propriétés dynamiques du tellure liquide infirment également le modèle de chaînes. La viscosité notamment est plus proche de celle d'un métal (cf. chapitre III) que de celle des systèmes en chaînes connus, comme le soufre ou le sélénium. Enfin le coefficient de self-diffusion mesuré par traceurs et par neutrons est également semblable à celui d'un métal [27-28].

L'évolution de cette structure depuis le point de fusion jusque vers 600° pourrait être interprétée comme le branchement progressif des chaînes, aboutissant à la formation d'une structure localement bidimensionnelle [25]. Nous serions en présence d'interaction forte avec 3 plus proches voisins définissant un feuillet, et d'autres plus faibles avec 3 autres appartenant au feuillet voisin. Cabane et Friedel [25] ont proposé le type de structure de l'arsenic (A 7) comme étant

le plus plausible à cette température. Les caractéristiques de cette structure seraient en bon accord avec le $g(r)$ obtenu expérimentalement. Ce modèle du liquide est un modèle continu, qui ne fait appel ni à des molécules ni à des amas (« clusters ») et le réseau de liaison s'étend sur le modèle tout entier.

3. — A « haute température » les corrélations deviennent encore plus isotropes, chaque atome a dans sa première sphère de coordination 6 voisins à la même distance. Le second pic se situe à 4,52 Å avec un nombre de coordinance qui tend vers 8 (le pic à 3,85 Å tend à disparaître).

Le troisième pic à 5,50 Å tend également vers un nombre de coordinance égal à 8. Enfin, le quatrième pic à 6,65 Å qui apparaît dès 1 450 °C donne à 1 725 °C un nombre de quatrièmes voisins très proche de 6. Cabane et Friedel [25] s'attendaient à un arrangement plus ou moins cubique à haute pression ou haute température. Les dernières expériences semblent montrer qu'il est possible d'envisager la structure cubique simple type polonium α comme probable. En effet, l'angle de liaison déterminé à partir des distances données par $g(r)$ à la dernière température (1 725 °C) serait de l'ordre de 94° (103° pour le solide). De plus l'apparition dans l'espace réciproque de la raie $|100|$ semble confirmer une telle structure.

IX. Conclusion. — Nous avons mesuré expérimentalement le facteur de structure $S(k)$ du tellure liquide à diverses températures et nous en avons déduit la fonction de distribution de paire $g(r)$ par inversion de Fourier.

Une étude en température de la structure du tellure a mis en évidence l'évolution progressive de cette configuration. Trois phases peuvent être distinguées dans les corrélations de position de cette structure : basse, moyenne et haute température.

Les phases, basse et moyenne température sont en bon accord avec le modèle proposé par Cabane et Friedel. A haute température une structure cubique simple, type polonium α serait plus conforme aux mesures expérimentales. Il semble bien qu'actuellement on soit davantage en mesure d'expliquer l'évolution de cette configuration que le désordre angulaire à partir de $g(r)$.

Nous avons entrepris de nouvelles expériences au voisinage du point de fusion et dans le domaine de surfusion. Enfin, des mesures au voisinage de 2 000 °C sont à l'étude ainsi que des expériences sous pression.

Remerciements. — Nous remercions vivement le Professeur Friedel pour l'intérêt constant qu'il a manifesté pour ce travail et B. Cabane pour les nombreuses et fructueuses discussions que nous avons eues quant à l'interprétation des expériences. Nous remercions également Monsieur M. Tournarie qui s'est chargé de la programmation des calculs de transformée de Fourier effectués sur l'ordinateur IBM 360/91 du C. E. N. Saclay.

Bibliographie

- [1] SWANSON (H. E.) et TATGE (E.), 1951, *Nat. Bur. Stand.*, **1**, 1-93, Cir 539.
- [2] ASENDORF (R. H.), *J. Chem. Phys.*, 1957, **27**, 11.
- [3] ROTH (H.), Measurement of the galvanomagnetic effects in pure Tellurium Ph. D. Thesis, University of Pennsylvania, 1959.
- [4] BLAKEMORE (J. S.), LONG (D.), NOMURA (K. C.), NUSBAUM (A.), *Progress in Serviconductors*, Vol. 6-40, Heywood Co., London, 1962.
- [5] CHERIN (P.), UNGER (P.), *Acta Cryst.*, 1967, **23**, 670.
- [6] HULIN (M.), *J. Phys. Chem. Solids*, 1966, **27**, 441.
- [7] NISEL'SON (L. A.), GLAZOV (V. M.), *Inorg. Mat.*, 1968, **4**, 1612.
- [8] TEVEBAUGH (A. O.), CAIRNS (E. J.), *J. Chem. Eng. Data*, 1964, **9**, 172.
- [9] KUDRYAUTSEN (A. A.), USTYUGOV (G. P.), *Russ. J. Inorg. Chem.*, 1961, **6**, 1227.
- [10] BAKER (E. H.), *J. Chem. Soc.*, 1967, A 1558.
- [11] DESHPANDE (V. T.), PAWAR (R.), *Physica*, 1965, **31**, 671.
- [12] PERRON (J. C.), Thèse, Université de Paris, 1969.
- [13] EPSTEIN (A. S.), FRITZSCHE (H.) and LARK-HOROVITZ (K.), *Phys. Rev.*, 1957, **107**, 412.
- [14] BUSCH (G.), GUNTHERODT (H. J.), *Phys. Kondens. Materie*, 1967, **6**, 325-362.
- [15] ENDERBY (J. E.), *Physics of Simple Liquids*, North Holland, Amsterdam, 1968.
- [16] PLACZEK (G.), *Phys. Rev.*, 1952, **86**, 377.
- [17] ENDERBY (J. E.) et MARCH (N. H.), *Adv. Phys.*, 1965, **14**, 453.
- [18] ZERNICKE (F.) et PRINS (J.), *Z. Phys.*, 1927, **41**, 184.
- [19] GUINIER (A.), *Théorie et Technique de la Radiocristallographie*, Dunod, Paris, 1956.
- [20] EGELSTAFF (P. A.), *Comptes Rendus de la Conf. de Brookhaven*, Taylor, Londres, 1966.
- [21] OPALOVSKII (A. A.), FEDOROV (V. I.), *Inorg. Mat.*, 1966, **2**, 386.
- [22] MERIEL (P.) et BOUTRON (F.), *Bull. Soc. Fse. Minér. Crist.*, 1960 **83**, 125.
- [23] TOURAND (G.) et BREUIL (M.), *C. R. Acad. Sci. Paris B.*, 1970, **270**, 109-110.
- [24] WASER (J.) et SHÆMAKER (V.), *Rev. Mod. Phys.*, 1953, **25**, 671.
- [25] CABANE (B.) et FRIEDEL (J.), *J. Physique*, 1971, **32**, 73-84.
- [26] BERMAN (I. V.), BRANDT (N. B.), KUZ'MIN (R. N.), OPALENKO (A. A.), SLOBODCHIKOV (S. S.), *Zhetf. Pis. Red.*, 1969, **10**, 373-377.
- [27] POTARD (C), KERLAT Communication privée-CENG 38-Grenoble.
- [28] GISSLER (W.), AXMANN (A.), SPRINGER (T.), *Proc. Conf. on Inelastic Scattering of Neutrons I.A.E.A., Vienne 1968, Vol. II.*

